$D0_{19}$-Ti_3Al 中点缺陷浓度与相互作用的第一性原理研究

陶辉锦[1,2] 周 珊[1] 刘 宇[1] 尹 健[3] 许 昊[1]

1 中南大学材料科学与工程学院 长沙 410083
2 中南大学有色金属材料科学与工程教育部重点实验室 长沙 410083
3 中南大学粉末冶金国家重点实验室 长沙 410083

摘要 采用 Wagner-Schottky 点缺陷热力学模型和第一性原理平面波赝势方法，计算研究了 $D0_{19}$-Ti_3Al 金属间化合物中空位和反位两种类型点缺陷的形成焓、平衡浓度及相互作用。结果表明，这些缺陷的平衡浓度均随温度升高而增大，反位缺陷浓度均高于空位缺陷，Ti 原子空位的浓度高于 Al 原子空位。在理想化学计量比成分下，Ti 原子反位与 Al 原子反位缺陷浓度基本相当；在略偏离计量比的富 Ti 成分端，Ti 原子的反位缺陷浓度高于 Al 原子；在富 Al 成分端则情形相反。计算结果表明，3 种点缺陷对(Al_{Ti}-Ti_{Al}、Ti_{Al}-Ti_{Al}、V_{Al}-Al_{Ti})在基体中具有较强的聚集趋势，而其它类型的点缺陷对则有向基体扩散的趋势。

关键词 Ti_3Al，点缺陷，形成焓，第一性原理，Wagner-Schottky 模型

中图分类号 TG111 **文章编号** 0412-1961(2017)00−0000−00

Point Defect Concentrations and Interactions In $D0_{19}$-Ti_3Al From First-Principles Calculations

TAO Huijin[1,2], *ZHOU Shan*[1], *LIU Yu*[1], *YIN Jian*[3], *XU Hao*[1]

1 School of Materials Science and Engineering, Central South University, Changsha 410083, China

2 Key Laboratory of Nonferrous Metal Materials Science and Engineering, Ministry of Education, Central South University, Changsha 410083, China

3 State Key Laboratory of Powder Metallurgy, Central South University, Changsha 410083, China

Correspondent: TAO Huijin, associate professor, Tel: (0731)88879341, E-mail: thj@csu.edu.cn

Supported by National Natural Science Foundation of China (Nos.51302322 and 21373273), Open-End Fund for the Valuable and Precision Instruments of Central South University(Nos.CSUZC201708 and CSUZC201613), Education Reform Project of Central South University (Nos.2016jy03 and 2016CLYJG02) and Open Foundation of Guangdong Provincial Key Laboratory for Technology and Application of Metal Toughening, Guangdong Institute of Materials and Processing (No.GKL201605)

Manuscript received 2016-10-20, in revised form 2017-03-07

ABSTRACT The intermetallics $D0_{19}$-Ti_3Al has low specific density and high thermal resistance for both bulk and coating applications in engineering area. The point defects such as thermal vacancy, compostion vacancy and antisite defect have great influence on the properties of $D0_{19}$-Ti_3Al, but are usally neglected. According to available research data from both theory and experiment, it is commonly considered that the thermal vacancies in $D0_{19}$-Ti_3Al provide paths for atomic migration and diffusion, the antisite defects play an important role in the disordering of $D0_{19}$-Ti_3Al, and the interaction between composition vacancy and antisite defect may have

---

资助项目 国家自然科学基金 Nos.51302322 和 No. 21373273，中南大学贵重仪器设备开放共享基金 Nos.CSUZC201708 和 CSUZC201613，中南大学教育改革项目 Nos.2016jy03 和 2016CLYJG02，广东省金属强韧化技术与应用重点实验室(广东省材料与加工研究所)开放课题 No. GKL201605

收稿日期 2016-10-20 定稿日期 2017-03-07

作者简介 陶辉锦，男，1976 年生，副教授

通讯作者 陶辉锦， thj@csu.edu.cn，主要从事材料物理与化学…………方向的研究

DOI 10.11900/0412.1961.2016.00464

important influence on atomic diffusion and dislocation movement. So it is necessary to explore the mechanism of interaction between compostion vacancy and antisite defect for more accurate understanding of the atomic diffusion, dislocation movement and plastic deform in $D0_{19}$-Ti_3Al. In this work, the formation enthalpy, equilibrium concentration, and binding energy of composition vacancy and antisite defect in $D0_{19}$-Ti_3Al intermetallics were calculated by using both the Wagner-Schottky model of point defect thermodynamics and the plane wave pseudopotential method in first-principles. Results suggest that, in the whole composition range of interest, the point defect concentrations increase with the increase of temperature. In particular, the concentrations of antisite defects are higher than those of vacancies, and the vacancy concentration of Ti is higher than that of Al . At the stoichiometric composition, the concentrations of antisite defects of Ti and Al are very close. At the Ti-rich side of component, the antisite defect of Ti dominates in concentration, while at the Al-rich side, that of Al dominates in concentration. For the calculated results of 3 types of point defect pairs, Al_{Ti}-Ti_{Al}, Ti_{Al}-Ti_{Al} and V_{Al}-Al_{Ti}, they may have the strong trend to aggregate, while others may show the tend to diffuse into the matrix.

KEY WORDS Ti_3Al, point defect, formation enthalpy, first-principles, Wagner-Schottky model

TiAl 系金属间化合物，包括 Ti_3Al、TiAl 和 $TiAl_3$ 等，因具有极高的抗氧化性、较高的比熔点和较低的比重而成为研究热点。特别是 Ti_3Al 金属间化合物，因具有 $D0_{19}$ 型晶体结构和低比重、高热阻等优良性质，不论是作为块体材料还是涂层材料，在工程领域均有着较强的应用需求，因此，对其成分、结构与性能之间相关性的研究也在不断深入[1,2]。近年来，Liu 等[3,4]采用第一性原理和分子动力学方法，研究了动力学剪切变形诱发 Ti_3Al 从 hcp 向 fcc 的结构转变，预测在剪切变形时双相合金中 Ti_3Al 倾向于向 TiAl 发生结构转变。Yoo 等[5]基于第一性原理局域密度泛函方法，研究了 Ti_3Al 的相稳定性和体性质，发现 Ti_3Al 基态的弹性常数、杨氏模量和剪切模量比 TiAl 要高。Karkina 等[6]采用嵌入原子势，通过分子动力学模拟研究了 Ti_3Al 的位错芯结构和变形行为。Fu 等[7]采用第一性原理全势线性缀加平面波方法，分别计算了 Ti_3Al 的弹性常数、反相畴界和复合堆垛层错能以及 Ti_3Al/TiAl 界面的层错能，发现 Ti_3Al 中的化学键合与金属 Ti 中多中心键合相互作用类似，Al 原子的存在加强了这种键合，使 Ti_3Al 表现出更高的弹性模量和非常高的反相畴界能，且由于长程键合作用受到破坏，Ti_3Al/TiAl 界面的反相畴界和层错能比其组成相都要低。Wang 等[8]采用第一性原理投影缀加波方法，计算研究了 α_2-Ti_3Al(0001)表面能和 γ-TiAl(111)/α_2- Ti_3Al(0001)界面的界面能，发现 Ti_3Al(0001)面比 TiAl(111)面有更高的表面能和更大的表面弛豫，界面沿着 Ti_3Al(0001)面的分离功比 TiAl(111)面的大。Xie 等[9]采用嵌入原子势，对 Ti_3Al 在快速凝固过程中纳米晶的形成，以及纳米晶 Ti_3Al 在拉伸变形过程中的变形行为进行了研究，发现当冷却速率为 10^{11} K/s 时，纳米晶完全晶化，而且在快速凝固过程中形成的共格孪晶界，可能成为纳米 Ti_3Al 合金的裂纹源。朴英锡等[10]应用固体与分子经验电子理论计算了 Ti_3Al 及加入铌后各相的价电子结构，并从均匀变形因子、解理能及位错行为等方面分析了铌对 Ti_3Al 脆性的影响，发现铌使该合金的均匀变形因子及解理能提高，同时也减弱了 Ti-Ti 共价键，增加了其基面滑移，使得 Ti_3Al 脆性有本质改善。Chen 等[11]采用高分辨电镜和 X 射线能谱法研究了高 Nb 含量 TiAl 合金中变形诱发的 α_2 向 γ 相的转变。Al-Kassab 等[12]采用真空感应悬浮熔炼方法制备了掺 Nb TiAl/Ti_3Al 金属间化合物，并采用场离子显微镜、层析原子探针、透射电镜对其进行了结构分析，发现添加原子百分比为 5%的 Nb 后，双相合金结构以及合金的片层结构并未发生显著改变，TiAl 相中的 Nb 原子优先占据 Ti 原子位置。Wei 等[13]采用第一原理方法研究了双相 TiAl-Ti_3Al 合金中 O 元素从原子占位到对界

面能的影响，发现 O 元素在 TiAl 合金中的占位趋势由高到低分别为 α_2-Ti_3Al、γ-α_2 相界面及 γ-TiAl 相，它的存在使得 TiAl/Ti_3Al 界面的分离功降低了 4% 。Zhang 等[14]研究了碳化物增强 Ti_3Al 复合材料，发现 Ti_3AlC 的硬度和弹性模量略高于 Ti_3Al，但远低于 TiC，它能充当过渡层的角色来减少该复合材料在服役过程中的应力集中。Bratanich 等[15]研究了 Ti_3Al 作为储氢和热阻材料在吸氢过程中的化学反应和结构变化，发现氢在 Ti_3Al 中的溶解导致了其晶体结构的无序化，氢与 Ti_3Al 中的 Ti 元素反应，会导致不同相的产生。

以上研究主要针对 Ti_3Al 组织结构与宏观性能的相关联系，但研究中发现尽管点缺陷对其性质影响很大，但常常被忽视。Riising 等[16]采用 Ti 同位素原子 ^{44}Ti 作为示踪原子，首次研究了有序 Ti_3Al 合金中的扩散行为，发现 Ti 在有序 Ti_3Al 合金中的自扩散系数比在纯 Ti 中低，符合 Arrhenius 扩散行为，特别是在理想化学计量比成分的合金中没有明显的自扩散行为。Ti_3Al 相中的原子迁移是通过热空位进行的，无迹象表明有成分空位的形成和参与。Shirai 等[17]采用正电子湮灭寿命谱研究了受辐照后的 Ti_3Al 中的空位及其团簇，在该材料中没有检测到成分空位，所有的成分点缺陷均为反位缺陷。受辐照的材料在 250 K 发生回复，可归因于 Ti 空位的迁移，在 350 K 以上发生的回复，可归因于 Ti 和 Al 空位的迁移。Mishin 等[18]采用嵌入原子势方法和周期边界条件，计算了 Ti_3Al 中的点缺陷形成能和 1200 K 的点缺陷平衡浓度，发现反位缺陷占据主导地位，说明 Ti_3Al 是反位无序的化合物，这与实验、Bragg-Williams 模型和第一性原理计算的结果一致。 Semenova 等[19]基于平均场近似和统计热力学模型，计算比较了具有 $D0_{19}$ 结构的非化学计量比 Ti_3Al 中 4 种点缺陷的形成能，所预测的空位浓度很低，进一步预示着化学计量比的偏离几乎全部来自反位缺陷的贡献。Fröbel 等[20]研究了 Ti_3Al 的应变时效，发现在 150~550 ℃的中温区间 Ti_3Al 出现不连续的屈服和静态应力时效现象，这些现象取决于合金成分对化学计量比的偏离，且有可能是由 Ti 和 Al 的反位缺陷导致的。反位与空位缺陷的组合体可能形成反结构桥，从而为扩散提供了通道；在位错应力场中还可能发生重新取向，降低了位错的可移动性，从而影响合金的变形性能。

总结以上对 $D0_{19}$-Ti_3Al 本征点缺陷的研究结果，可以得出以下几点共识：热空位为原子迁移和扩散提供了通道，成分空位很难从实验上检测到，反位缺陷是主要缺陷形式，对 $D0_{19}$-Ti_3Al 无序化有重要作用，而且空位与反位缺陷的相互作用可能对原子扩散和位错运动有重要影响。因此，进一步研究 Ti_3Al 中成分空位、反位缺陷及其与空位缺陷的相互作用机理极有必要，这将有助于更准确地理解和认识 Ti_3Al 中原子扩散、位错运动和塑形变形行为。本工作采用第一原理计算研究方法，结合 Wagner-Schottky 点缺陷热力学模型，考察 $D0_{19}$-Ti_3Al 中各种主要点缺陷的形成焓，预测这些点缺陷的浓度随温度和成分的变化规律，相应点缺陷的形成激活能，进一步评估成分空位与反位点缺陷之间的可能相互作用，从而为 $D0_{19}$-Ti_3Al 金属间化合物的实验制备和结构改造等提供有益的理论基础。

1 计算方法

本工作所有计算基于第一原理平面波赝势方法。电子与离子之间的相互作用用投影缀加波方法(PAW)[21]来精确描述，电子之间的交换关联势采用广义梯度近似下的 Perdew-Burke-Ernzerhof(PBE)方法来描述[22]，Ti 的 3p4s3d 和 Al 的 3s3p 电子作为 Ti 和 Al 的价电子，其余内层电子作为芯电子来考虑。晶胞模型简约 Brillouin 区的 K 点网格采用 Monkhorst-Pack[23]方法来划分，系统总能量的计算采用 Bloch[24]修正的 Linear-Tetrahedron 方法。电子 Kohn-Sham 波函数用平面波基组展开，其数目由经过收敛性测试后的动能截

断点来确定，在计算精度确定为0.001 eV的条件下，Ti、Al及Ti_3Al超胞能量的动能截断点确定为400.0 eV，计算采用VASP(Vinena Ab-inito simulation package)总能计算程序进行。在计算含点缺陷的晶胞结构时构建了一个含有64个原子的超胞，倒易空间网格的划分取为2×2×3。图1给出了$D0_{19}$-Ti_3Al金属间化合物及含有各种点缺陷的超胞结构示意图。

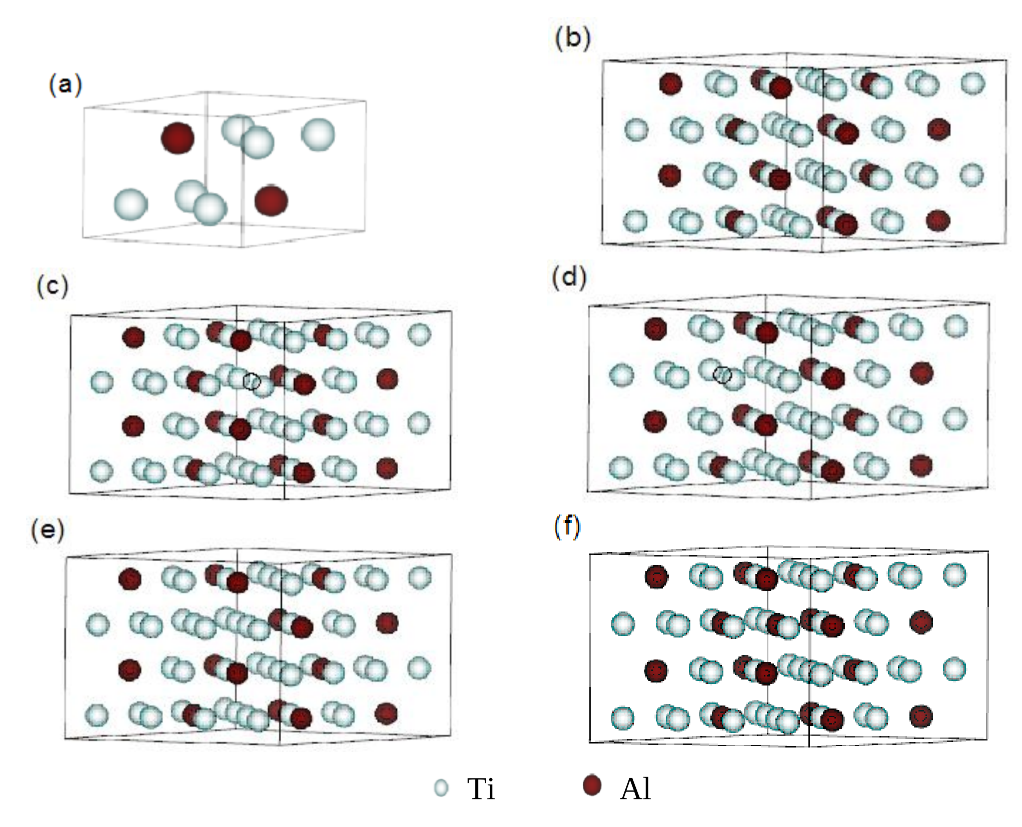


图1　$D0_{19}$-Ti_3Al金属间化合物空位和反位点缺陷晶胞模型示意图

Fig.1　Schematics of supercell models of $D0_{19}$-Ti_3Al intermetallics

(a) conventional cell　(b) perfect supercell

(c) supercell with Ti vacancy　(d) supercell with Al vacancy

(e) supercell with Ti antisite defect　(f) supercell with Al antisite defect

2　计算结果与分析

2.1　$D0_{19}$-Ti_3Al的晶格常数和体弹性模量

计算得到的$D0_{19}$-Ti_3Al金属间化合物的晶格常数a=0.5757 nm，c=0.4657 nm，c/a=0.809；弹性模量为114.6 GPa，与文献[3,5,6]中的计算值和文献[25,26]中的实验值符合较好。

2.2　$D0_{19}$-Ti_3Al　的点缺陷形成焓

Wagner-Schottky模型[27]可以用来研究稀浓度的点缺陷随成分和温度的变化关系。本工作定义点缺陷浓度时采用原子浓度，即质点i(原子或空位)在α　亚点阵位置的原子浓度x_{i_α}　可表示为[28]

$$x_{i_\alpha} = \frac{n_{i_\alpha}}{n_{atom}} \tag{1}$$

其中，n_{atom} 为体系中原子的总数(不包含空位)，n_{i_α} 为质点i(原子或空位)占据α 亚点阵位置的数目。在$D0_{19}$-Ti_3Al金属间化合物中，质点i 为{Ti、Al、V}，V表示空位，而亚点阵α 为{Ti、Al}两类。在点缺陷(V_{Al}、V_{Ti}、Al_{Ti}、Ti_{Al})中，V_{Al} 表示空位占据Al亚点阵格点形成的Al空位，V_{Ti}表示空位占据Ti亚点阵格点形成的Ti空位，Al_{Ti}表示Al占据Ti亚点阵格点形成的Al反位，Ti_{Al}表示Ti占据Al亚点阵格点形成的Ti反位。根据Wagner-Schottky模型，含点缺陷的$D0_{19}$-Ti_3Al的形成焓 ΔH 与点缺陷浓度成正比[27]，从而有

$$\Delta H = \Delta H_{Ti_3Al} + \sum_d H_d x_d \tag{2}$$

其中，ΔH_{Ti_3Al} 是符合化学计量比的完全有序的理想$D0_{19}$-Ti_3Al晶体的形成焓(以纯金属为参考态)，x_d 为点缺陷(V_{Al}、V_{Ti}、Al_{Ti}、Ti_{Al})的原子浓度，H_d 为单个点缺陷在$D0_{19}$-Ti_3Al中的相对形成焓(以理想$D0_{19}$-Ti_3Al晶体为参考态)，其中，d 代表点缺陷的类型i_α。

含缺陷$D0_{19}$-Ti_3Al合金的形成焓可按下式计算：

$$\Delta H_{Ti_mAl_n} = \frac{1}{m+n}(E_{Ti_mAl_n} - mE_{Ti} - nE_{Al}) \tag{3}$$

式中，m和n是晶胞中所含原子数目，$\Delta H_{Ti_mAl_n}$ 是晶胞Ti_mAl_n 的形成焓，E_{Ti} 和 E_{Al} 为计算所得纯金属Ti和Al平均到每个原子的总能量，即纯金属的化学势，$E_{Ti_mAl_n}$ 是晶胞Ti_mAl_n 的总能量。其中，理想$D0_{19}$-Ti_3Al的形成焓可按如下公式计算：

$$\Delta H_{Ti_3Al} = \frac{1}{64}(E_{Ti_3Al} - 48E_{Ti} - 16E_{Al}) \tag{4}$$

其中，E_{Ti_3Al} 是$D0_{19}$-Ti_3Al完整晶胞的能量，如图1(b)所示，该传统晶胞含有16个Al原子，48个Ti原子。

根据式(3)和(4)可计算得到包含点缺陷(V_{Al}、V_{Ti}、Al_{Ti}、Ti_{Al})的$D0_{19}$-Ti_3Al的形成焓，结果如图2所示。根据热力学可知，较低的形成焓意味着更加稳定的状态，从图2可以看出，含反位缺陷$D0_{19}$-Ti_3Al的形成焓比空位缺陷的更低，表明反位缺陷在能量上可能是$D0_{19}$-Ti_3Al中相对稳定的缺陷形式。本文计算所得理想$D0_{19}$-Ti_3Al的形成焓与文献[26]中报道的实验值相对误差小于8%，符合较好。

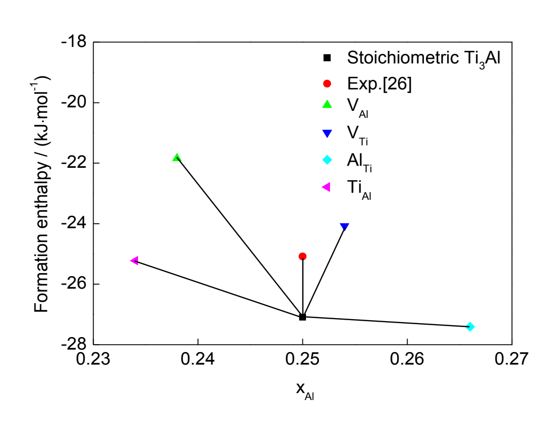


图 2 含有单个点缺陷的 $D0_{19}$-Ti_3Al 形成焓与 Al 原子成分(x_{Al})之间的关系

Fig.2 Relations between formation enthalpy and atomic content of Al (x_{Al}) in $D0_{19}$-Ti_3Al with single point defect (V_{Al}—Al vacancy, V_{Ti}—Ti vacancy, Al_{Ti}—antisite Al, Ti_{Al}—antisite Ti)

根据式(2)和图 2 的形成焓结果，得到以理想 $D0_{19}$-Ti_3Al 为参考态的单个点缺陷(V_{Al}、V_{Ti}、Al_{Ti}、Ti_{Al})形成焓 H_d [28]:

$$H_d = \frac{\partial \Delta H}{\partial x_d} \approx \frac{\Delta H_{Ti_m Al_n} - \Delta H_{Ti_3 Al}}{x_d} \qquad (5)$$

计算得到的空位和反位缺陷形成焓结果与其它计算结果和实验值对比见表 1。

表1 $D0_{19}$-Ti_3Al金属间化合物空位和反位形成焓

Table 1 Calculated formation enthalpies H of vacancies and antisite defects in $D0_{19}$-Ti_3Al

(eV atom^{-1})

Work	$H_{V_{Al}}$	$H_{V_{Ti}}$	$H_{Al_{Ti}}$	$H_{Ti_{Al}}$
Present work	3.4272	1.9719	-0.2093	1.2416
Cal.[19]	1.5	1.5	0.6	0.6
Cal.[29]	2.76	3.15	0.54	0.16
Exp.[30]	-	1.55	-	-

由表 1 可知，本工作计算结果与文献[19, 29]中报道过的计算结果有差异，这可能是计算模型和方法的不同所引起的，但总的变化趋势基本一致，$D0_{19}$-Ti_3Al 中空位形成焓均大于反位形成焓，意味着反位缺陷更容易形成。同时，本工作计算结果表明：Al 空位(V_{Al})的形成焓大于 Ti 空位(V_{Ti})，Ti 反位(Ti_{Al})的形成焓值要大于 Al 反位(Al_{Ti})，这意味着对于偏离理想化学计量比的富 Al 型 Ti_3Al 化合物，其可能的主要结构缺陷形式为 Al_{Ti} 和 V_{Ti}，且 Al_{Ti} 的形成焓远小于 V_{Ti}，Al_{Ti} 的浓度将占绝对优势。同时，对于富 Ti 型 Ti_3Al 化合物，可能出现的主要点缺陷形式为 Ti_{Al} 和 V_{Al}，且 Ti_{Al} 缺陷的浓度将占明显优势。总之，在偏离化学计量比的 $D0_{19}$-Ti_3Al 金属间化合物中，总是更容易形成反位缺陷，富 Ti 或者富 Al 型 $D0_{19}$-Ti_3Al 将分别以 Ti_{Al} 或者 Al_{Ti} 为主要的点缺陷存在形式。

2.3 $D0_{19}$-Ti_3Al 的点缺陷浓度

在计算Ti_3Al金属间化合物点缺陷浓度时需要考虑温度的因素，并且不能忽略熵对系统的影响。简化起见，如果仅考虑组态熵的影响，可以通过平均场近似[27,28]来计算组态熵：

$$S = k_B(1 + x_{V_{Ti}} + x_{V_{Al}})\left[\frac{3}{4}\ln 3 - \ln 4 + \ln(1 + x_{V_{Ti}} + x_{V_{Al}})\right] - k_B \sum_{\alpha}\sum_{i} x_{i_\alpha} \ln x_{i_\alpha} \qquad (6)$$

式中，k_B 为Boltzmann常数。将式(6)代入Gibbs自由能公式，当Gibbs自由能达到最小值时可得到系统的稳定态或平衡态，此时对应的点缺陷浓度即为平衡浓度，它们满足的方程组如下：

$$\frac{4x_{Ti_{Al}} x_{V_{Ti}}}{x_{V_{Al}}(3 + 3x_{V_{Al}} - x_{V_{Ti}} - 4x_{Al_{Ti}})} = \exp\left(-\frac{H_{Ti_{Al}} + H_{V_{Ti}} - H_{V_{Al}}}{k_B T}\right)$$

$$\frac{4x_{Al_{Ti}} x_{V_{Al}}}{x_{V_{Ti}}(1 + x_{V_{Ti}} - 3x_{V_{Al}} - 4x_{Ti_{Al}})} = \exp\left(-\frac{H_{Al_{Ti}} + H_{V_{Al}} - H_{V_{Ti}}}{k_B T}\right) \qquad (7)$$

$$\frac{256 x_{V_{Ti}}^{3} x_{V_{Al}}}{27(1+x_{V_{Ti}}+x_{V_{Al}})^{4}} = \exp\left(-\frac{3H_{V_{Ti}}+H_{V_{Al}}}{k_B T}\right)$$

$$x_{Al_{Ti}} - x_{Ti_{Al}} + \frac{1+x_{V_{Ti}}-3x_{V_{Al}}}{4} = x_{Al}$$

(V_{Al}、V_{Ti}、Al_{Ti}、Ti_{Al})考虑到$D0_{19}$-Ti_3Al的相区成分 x_{Al} 主要在0.20~0.40(原子分数)区间，通过数值求解式(7)，图3给出了该成分区间的点缺陷浓度分别在873、1073、1273和1473 K温度下随成分的变化关系。从图3知：(1)所有成分点缺陷的浓度均随温度升高而增加；(2)V_{Al}和Ti_{Al}浓度随Al原子浓度的增加而下降，而V_{Ti}和Al_{Ti}浓度在高温时随Al原子浓度的增加而增加；(3)不同温度和不同成分的反位缺陷的浓度总是大于空位缺陷的浓度，这与文献[17]~[19]的实验结果或理论结果一致；(4)不同温度和不同成分的V_{Ti}浓度始终大于V_{Al}浓度，与表2点缺陷形成焓结果一致，即V_{Ti}形成焓更低，更容易形成；(5)在化学计量比处，Ti_{Al}与Al_{Ti}缺陷浓度基本相当，但在富Ti端(x_{Al} <0.25)，Ti_{Al}浓度高于Al_{Ti}，在富Al端(x_{Al} >0.25)则相反。

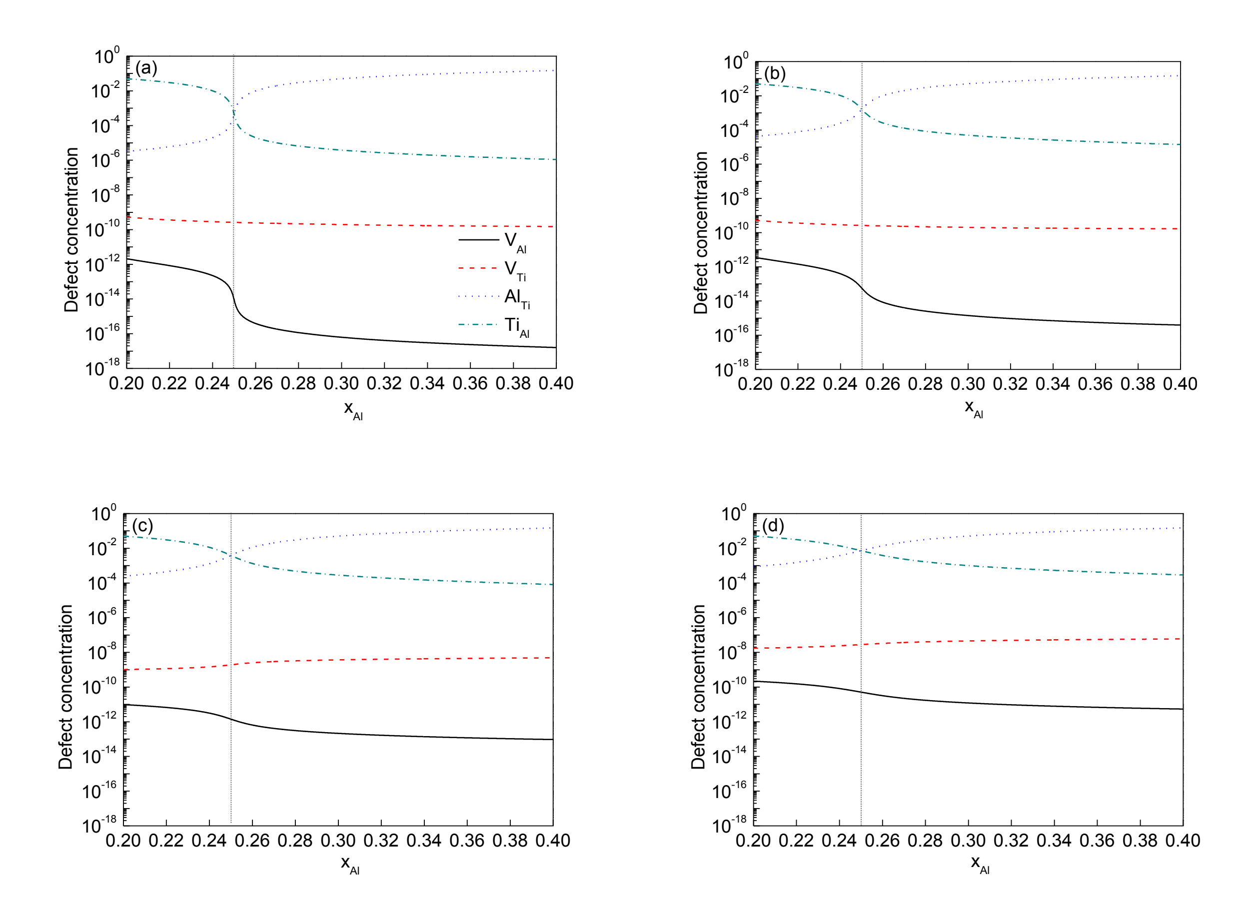


图 3 在不同温度下 $D0_{19}$-Ti_3Al 金属间化合物的点缺陷浓度与成分之间的关系

Fig.3 Point defect concentrations vs composition x_{Al} of $D0_{19}$-Ti_3Al intermetallics at different temperatures

(a) 873 K (b) 1073 K (c) 1273 K (d) 1473 K

为进一步研究点缺陷浓度与温度之间的关系，选取图3中满足化学计量比条件，即 x_{Al} =0.25的$D0_{19}$-Ti_3Al为研究对象，计算当成分固定时点缺陷浓度随温度变化的关系，结果如图4所示。由图4知：(1)点缺陷浓度随温度升高而增大，反位缺陷在较低温下增长较快，在较高温度下增长变缓，空位缺陷在大于1200 K后浓

度增长比在低温时更快；(2)Al_{Ti} 和Ti_{Al}反位缺陷的浓度几乎相同，但都高于空位浓度；(3)V_{Ti} 浓度高于V_{Al} 浓度。

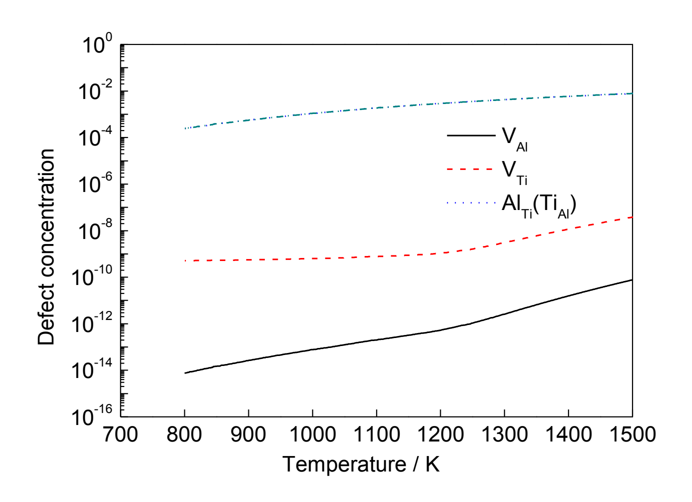


图4 理想化学计量比$D0_{19}$-Ti_3Al点缺陷浓度与温度的关系

Fig.4 Point defect concentration as a function of temperature in stoichiometric $D0_{19}$-Ti_3Al

2.4 $D0_{19}$-Ti_3Al点缺陷形成激活能的实验值预测

图4已经给出了计算预测的理想化学计量比$D0_{19}$-Ti_3Al中不同点缺陷浓度随温度的变化趋势。在实验研究中，实际测定点缺陷形成激活能通常都基于Arrhenius方程[28]，即：

$$c = A\exp\frac{-Q}{RT} \tag{8}$$

其中，c为点缺陷浓度，A为平衡常数，Q为点缺陷形成激活能(kJ mol^{-1})，R是摩尔气体常数，T为热力学温度。对(8)式取以10为底的对数，可得：

$$\lg c = \lg A - \frac{Q}{RT}\lg 2.71828 \tag{9}$$

$\lg c$ 与$1/T$具有线性关系，即与T成反比关系。改变图4的横坐标为T的倒数(T^{-1})，取点缺陷浓度c的对数为纵坐标，重新绘制理想化学计量比$D0_{19}$-Ti_3Al中点缺陷浓度与温度关系，得到图5所示结果。为了更加精确地对空位缺陷进行拟合，对图5中的空位点缺陷以1200 K为分界点进行分段拟合，通过拟合各直线的斜率，可得到理想化学计量比$D0_{19}$-Ti_3Al中不同点缺陷(V_{Al} 、V_{Ti}、Al_{Ti}、Ti_{Al})对应的形成激活能$\tilde{Q}$。其计算公式如下：

$$\tilde{Q} = -k_B\frac{\partial \ln c}{\partial(1/T)} \tag{10}$$

计算结果如表2所示，该表给出了在不同温度区间进行拟合的结果。所有的拟合结果表明：V_{Al}缺陷的形成激活能最大，V_{Ti}次之，Al_{Ti}和Ti_{Al}的形成激活能最小且相当。表2所预测的形成激活能实质上是一种表观激活能，可直接与实验结果对比。由表2知，800~1500 K全部温度范围拟合的结果比分段拟合的结果更加接近文献[18]的计算和所提供的实验结果。

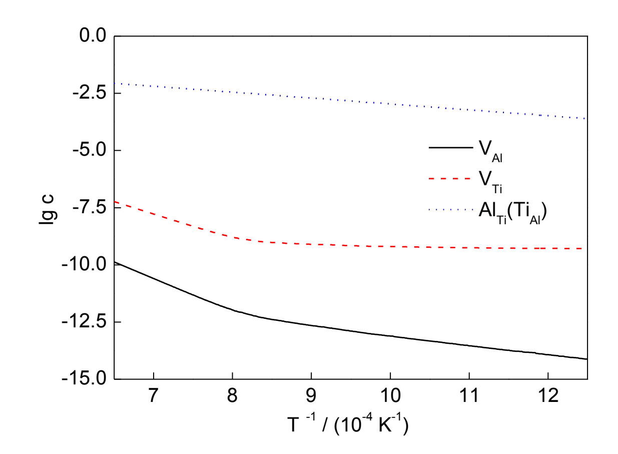


图 5 $D0_{19}$-Ti_3Al 金属间化合物点缺陷浓度(*c*)与温度(T^{-1})之间的关系

Fig. 5 Point defect concentrations (*c*) as a function of temperature(T^{-1}) in $D0_{19}$-Ti_3Al intermetallics

表 2　$D0_{19}$-Ti_3Al 中空位和反位缺陷形成激活能的实验值预测

Table 2 Prediction of activation energy ($\tilde{Q}$) of vacancy and antisite defects in $D0_{19}$-Ti_3Al

(eV atom^{-1})

Temperature K	$\tilde{Q}_{V_{Al}}$	$\tilde{Q}_{V_{Ti}}$	$\tilde{Q}_{Al_{Ti}}$	$\tilde{Q}_{Ti_{Al}}$
800~1500 K	1.489	0.762	0.511	0.511
800~1200 K	0.866	0.139	0.513	0.513
1200~1500 K	2.944	2.218	0.508	0.508
Cal.[18]	1.805	1.314	0.313	0.313
Exp.[18]		1.55		

2.5　$D0_{19}$-Ti_3Al 点缺陷对的形成焓与结合能

基于以上计算和预测，可以研究单个点缺陷(V_{Al}、V_{Ti}、Al_{Ti}、Ti_{Al})之间的可能相互作用。现将这些点缺陷进行组合，得到 10 种可能的缺陷对(*d*-*d*')结构，即 V_{Al}-V_{Ti}、V_{Al}-V_{Al}、V_{Al}-Ti_{Al}、V_{Ti}-V_{Ti}、V_{Ti}-Ti_{Al}、V_{Al}-Al_{Ti}、Ti_{Al}-Ti_{Al}、V_{Ti}-Al_{Ti}、Al_{Ti}-Ti_{Al}、Al_{Ti}-Al_{Ti}。同时，根据点缺陷之间的距离进行了从第一近邻到第三近邻的超胞能量计算，图 6 以双空位点缺陷对(V_{Al}-V_{Ti})为例给出了这些第一、第二和第三近邻点缺陷对的超胞模型。根据这些模型计算这些点缺陷对的总能量，并与单个点缺陷进行能量对比，可以评估它们以理想 $D0_{19}$-Ti_3Al 为参考态的形成焓和结合能，从而预测它们之间的吸引或排斥作用[31]。同样的，以双空位点缺陷对(V_{Al}-V_{Ti})为例，其第一、第二和第三近邻点缺陷对的形成焓 $H_{d-d'}$ 和结合能 $F_{d-d'}$ 计算公式如下[32]：

$$H_{d-d'} = E_{d-d'} - E_{D0_{19}} + E_{Ti} + E_{Al} \tag{11}$$

$$F_{d-d'} = H_d + H_{d'} - H_{d-d'} \tag{12}$$

式中 $E_{D0_{19}}$ 表示理想化学计量比的 $D0_{19}$-Ti_3Al 超胞总能量，$E_{d-d'}$ 表示含有缺陷对(*d*-*d*')的超胞总能量，$H_{d-d'}$ 为点缺陷对的形成焓， $F_{d-d'}$ 表示缺陷对(*d*-*d*')的结合能， H_d 和 $H_{d'}$ 为单个点缺陷的形成焓(见表 1)。所有

计算结果可见表 3。由表 3 形成焓 $H_{d-d'}$ 结果知：(1)点缺陷对形成焓的高低顺序为 V_{Al}-V_{Al}> V_{Al}-V_{Ti}> V_{Al}-Ti_{Al}> V_{Ti}-V_{Ti}> V_{Ti}-Ti_{Al}> V_{Al}-Al_{Ti}> Ti_{Al}-Ti_{Al}> V_{Ti}-Al_{Ti} > Al_{Ti}-Ti_{Al}> Al_{Ti}-Al_{Ti}，其中反位缺陷对 Al_{Ti}-Al_{Ti} 的形成焓值最低，相对而言最稳定，V_{Al}-V_{Al} 缺陷对的形成焓最高，最难形成，也最不稳定；(2)Al_{Ti}-Al_{Ti} 形成焓值为负值，表明对于富 Al 的 $D0_{19}$-Ti_3Al，Al 原子倾向于占据 Ti 的亚格点形成反位缺陷，使得体系更稳定，同时，随着配对的点缺陷之间距离的增加，点缺陷对的焓值降低，有利于体系稳定，或者可以认为最近邻的 Al_{Ti}-Al_{Ti} 之间存在着相互排斥作用，它们有向基体分散和扩散趋势，与这种变化趋势相同的还有 V_{Ti}-Ti_{Al}、V_{Ti}-Al_{Ti}、V_{Ti}-V_{Ti} 点缺陷对；(3)与分散和扩散趋势相反的，即有相互聚集趋势的点缺陷对有 V_{Al}-Al_{Ti}、Al_{Ti}-Ti_{Al}、V_{Al}-V_{Al}、Ti_{Al}-Ti_{Al}、V_{Al}-V_{Ti} 和 V_{Al}-Ti_{Al}，其中后二种点缺陷对相对稳定的聚集位置为第二近邻位置，其余的点缺陷对第一近邻，即最近邻位置。

由表 3 结合能 $F_{d-d'}$ 结果知：(1)结合能随点缺陷对距离的增加呈现出与焓值变化相反的趋势；(2)对于结合能为正值的点缺陷对，它们能够稳定存在，其中聚集在最近邻位置的点缺陷对有 Al_{Ti}-Ti_{Al}、Ti_{Al}-Ti_{Al}、V_{Al}-Al_{Ti}，聚集在第二近邻位置的点缺陷对有 Al_{Ti}-Ti_{Al}，聚集在第三近邻位置的点缺陷对有 Al_{Ti}-Al_{Ti}；(3)在最近邻配对的点缺陷对中，结合能大小顺序为 Al_{Ti}-Ti_{Al}> Ti_{Al}-Ti_{Al}> V_{Al}-Al_{Ti}，这表明，Al_{Ti} 将更倾向选择 Ti_{Al} 而非 V_{Al} 与其聚集，Ti_{Al} 将更倾向选择 Al_{Ti} 而非 Ti_{Al} 与其聚集，但其余的最近邻点缺陷则不会聚集，而是相互排斥，向基体分散和扩散。

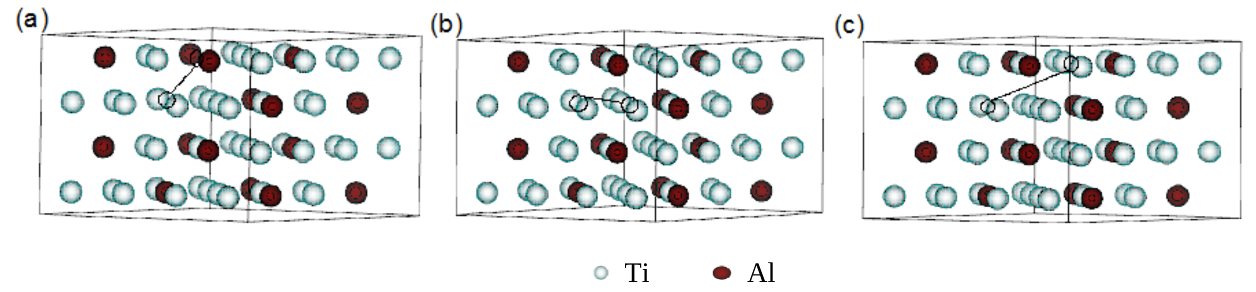


图6 $D0_{19}$-Ti_3Al中第一近、第二和第三近邻V_{Al}-V_{Ti}点缺陷对的晶胞模型示意图

Fig.6 Schematics of supercell model of the first, second and third nearest V_{Al}-V_{Ti} point defect pair in $D0_{19}$-Ti_3Al

(a) the first nearest V_{Al}-V_{Ti} (b) the second nearest V_{Al}-V_{Ti} (c) the third nearest V_{Al}-V_{Ti}

表 3 $D0_{19}$-Ti_3Al 中最近邻点缺陷对的形成焓和结合能

Table 3 Formation enthalpy ($H_{d-d'}$) and binding energy ($F_{d-d'}$) of the nearest point defect pairs in $D0_{19}$-Ti_3Al

Point defect pair	$H_{d-d'}$ / eV			$F_{d-d'}$ / eV		
	First nearest	Second nearest	Third nearest	First nearest	Second nearest	Third nearest
V_{Al}-V_{Ti}	5.5203	5.5045	5.9087	-0.1212	-0.1054	-0.5096
V_{Al}-Al_{Ti}	3.1869	3.3116	3.4959	0.031	-0.0937	-0.278
V_{Ti}-Ti_{Al}	3.6256	3.5722	3.5010	-0.4121	-0.3587	-0.2875
Al_{Ti}-Ti_{Al}	0.8544	1.0014	1.0454	0.1779	0.0309	-0.0131
V_{Al}-Ti_{Al}	4.8687	4.7788	4.9194	-0.1999	-0.110	-0.2506
V_{Ti}-Al_{Ti}	2.0442	2.1019	1.9564	-0.2816	-0.3393	-0.1938
V_{Al}-V_{Al}	7.4272	7.4542	7.5333	-0.5728	-0.5998	-0.6789
V_{Ti}-V_{Ti}	4.4483	4.4546	4.3857	-0.5045	-0.5108	-0.4419
Al_{Ti}-Al_{Ti}	-0.2922	-0.2903	-0.5427	-0.1264	-0.1283	0.1241
Ti_{Al}-Ti_{Al}	2.4479	2.5269	2.5390	0.0353	-0.0437	-0.0558

3 结论

(1)$D0_{19}$-Ti_3Al 金属间化合物中 Al 和 Ti 的原子反位缺陷形成焓绝对值更大，相对空位缺陷更为稳定；所有点缺陷的浓度均随温度升高而增加，且反位缺陷浓度始终大于空位缺陷，是该金属间化合物中最主要的点缺陷形式。

(2)在整个 $D0_{19}$-Ti_3Al 相区成分范围内，Al 空位浓度和 Ti 反位缺陷浓度均随 Al 的原子分数增加而下降，但 Ti 空位和 Al 反位浓度变化趋势相反；在理想化学计量比(Al 原子分数为 25%)处，Ti 反位与 Al 反位缺陷浓度基本相当，但在富 Ti 端，Ti 反位浓度高于 Al 反位浓度，在富 Al 端，Al 反位浓度高于 Ti 反位浓度。

(3)基于 Arrhenius 方程计算预测了各种点缺陷的形成激活能，发现 Al 空位形成激活能最大，Ti 空位次之，Al 反位和 Ti 反位形成激活能较小且数值相当；通过对不同点缺陷之间结合能计算的考察，发现点缺陷对 Al_{Ti}-Ti_{Al}、Ti_{Al}-Ti_{Al} 和 V_{Al}-Al_{Ti} 点缺陷，特别是 Al_{Ti}-Ti_{Al} 之间存在很强的相互吸引，容易聚集，其余的点缺陷对则存在着相互排斥，有向基体分散与扩散的趋势。

致谢 感谢中南大学高性能计算中心和江勇教授课题组为所有计算工作提供的支持和帮助。

参考文献

[1] Tao H J, Sun S P, Zhang C C, et al. First principles study of point defect concentrations in $L1_0$-TiAl intermetallic composite [J]. Chin. J. Nonferrous Met., 2014, 24: 2789

(陶辉锦，孙顺平，张铖铖等. 金属间化合物 $L1_0$-TiAl 点缺陷浓度的第一原理研究[J]. 中国有色金属学报, 2014, 24: 2789)

[2] Filimonov V Y, Korchagin M A, Dietenberg I A, et al. High temperature synthesis of single-phase Ti_3Al intermetallic compound in mechanically activated powder mixture [J]. Powder Technol., 2013, 235: 606

[3] Liu Y L, Liu L M, Wang S Q, et al. First-principles study of shear deformation in TiAl and Ti_3Al[J]. Intermetallics, 2007, 15: 428

[4] Liu Y L, Zhang L, Wang S Q, et al. Shear deformation in Ti_3Al: atomic, dynamic and static simulations [J]. Model. Simul. Mater. Sci. Eng., 2008, 16: 085008

[5] Yoo M H, ZouJ, Fu C L. Mechanistic modeling of deformation and fracture behavior in TiAl and Ti_3Al [J]. Mater. Sci. Eng., 1995, A192/193: 14

[6] Karkina L E, Yakovenkova L I. Dislocation core structure and deformation behavior of Ti_3Al [J]. Model. Simul. Mater. Sci. Eng., 2012, 20: 065003

[7] Fu C L, Zou J, Yoo M H. Elastic constants and planar fault energies of Ti_3Al, and interfacial energies at the Ti_3Al/TiAl interface by first-principles calculations[J]. Scr. Metall. Mater., 1995, 33: 885

[8] Wang L, Shang J X, Wang F H, Zhang Y. First principles study of α_2-Ti_3Al(0001) surface and γ-TiAl(111)/α_2-Ti_3Al(0001) Interfaces [J]. Appl. Surf. Sci., 2013, 276: 198

[9] Xie Z C, Gao T H, Guo X T, Xie Q,Molecular dynamics simulation of nanocrystal formation and deformation behavior of Ti_3Al alloy [J]. Comput. Mater. Sci., 2015, 98: 245

[10] Piao Y X, Li W. Effect of Nb on valence electron structure and embrittleness of Ti_3Al [J]. Rare Met., 2000, 24(1): 47

(朴英锡，李 文. 铌对 Ti_3Al 价电子结构及其脆性的影响 [J]. 稀有金属，2000, 24(1): 47)

[11] Chen C L, Lu W, Sun D, et al. Deformation-induced $\alpha_2 \rightarrow \gamma$phase transformation in TiAl alloys [J]. Mater. Charact., 2010, 61: 1029

[12] Al-Kassab T, Yuan Y, Kluthe C, et al. Investigation of the ordering and atomic site occupancies of Nb-doped TiAl/Ti_3Al intermetallics[J]. Surf. Interface Anal., 2007, 39: 257

[13] Wei Y, Zhou H B, Zhang Y, et al. Effects of O in a binary-phase TiAl-Ti_3Al alloy: from site occupancy to interfacial Energetic [J]. J. Phys-Condens Mat., 2011, 23: 225504

[14] Zhang E L, Wang H W, Zeng S Y. Microstructure characteristics of in situ carbide reinforced titanium aluminide (Ti_3Al) matrix Composites [J]. J. Mater. Sci. Lett., 2001, 20: 1733

[15] Bratanich T I, Skorokhod V V, Kopylova L I, et al. Ti_3Al destructive hydrogenation [J]. Int. J. Hydrogen. Energ., 2011, 36: 1276

[16] Riising J, Herzig C. Concentration and temperature dependence of titanium self-diffusion and interdiffusion in the intermetallic phase Ti_3Al[J]. Intermetallics, 1996, 4: 647

[17] Shirai Y, Murakami T, Ogawat N, et al. Vacancies and their clusters in Ti_3Al studied by positron lifetime spectrometry [J]. Intermetalics, 1996, 4: 31

[18] Mishin Y, Herzig C. Diffusion in the Ti-Al system [J]. Acta. Mater., 2000, 48: 589

[19] Semenova O, Krachler R, Ipser H. Estimation of point defect formation energies in the $D0_{19}$-type intermetallic compound Ti_3Al [J]. Solid. State. Sci., 2002, 4: 1113

[20] FrÖbel U, Appel F. Strain ageing in γ(TiAl)-based and α_2 (Ti_3Al) titanium aluminides[J], Intermetallics, 2006, 14: 1187

[21] Kresse G, Joubert J. From ultrasoft pseudopotentials to the projector augmented-wave method [J]. Phys. Rev., 1999, 59B: 1758

[22] Perdew J P, Burke K M, Emzerhof M. Generalized gradient approximation made simple [J]. Phys. Rev. Lett., 1996, 77: 3865

[23] Monkhorsth J, Pack J D. Special points for Brillouin-zone integrations [J]. Phys. Rev., 1976, 13B: 5188

[24] Blochl P E, Jepsen O, Andersen O K. Improved tetrahedron method for Brillouin-zone integrations [J]. Phys. Rev., 1994, 49B: 16223

[25] Novoselova T, Malinov S, Sha W, Zhecheva A. High-temperature synchrotron X-ray diffraction study of phases in a gamma TiAl alloy[J]. Mater. Sci. Eng., 2004, A371: 103

[26] Yoo M H, Fu C L.Physical constants, deformation twinning, and microcracking of titanium aluminides [J]. Metall. Mater. Trans., 1998, 29A: 49

[27] Wagner C, Schottky Y W. Theorie der geordneten Mischphasen [J]. Z. Phys. Chem., 1930, 11B: 163

[28] Sun S P, Li X P, Yu Y, et al. First-principle calculation of point defects concentration in $L1_2$-Al_3Li intermetallic [J]. Chin. J. Nonferrous Met., 2013, 23: 370

(孙顺平，李小平，于赟等. $L1_2$-Al_3Li 金属间化合物点缺陷浓度的第一原理计算[J].中国有色金属学报, 2013, 23: 370)

[29] Benedek R, Van de Walle A, Gerstl S S A, et al. Partitioning of solutes in multiphase Ti-Al alloys [J]. Phys. Rev., 2005, 71B: 094201

[30] Würschum R, Kümmerle E A, BaduraGergen, et al. Thermal vacancy formation and positron–vacancy interaction in Ti_3Al at high temperatures [J]. J. Appl. Phys., 1996, 80: 724

[31] Fu C L, Wang X D. The effect of electronic structure on the defect properties of FeAl [J]. Mater. Sci. Eng., 1997, A239-240: 761

[32] Parlinski K, Jochym P T, Kozubsk I, et al. Atomic modelling of Co, Cr, Fe, antisite atoms and vacancies in B2–NiAl[J]. Intermetallics, 2003, 11: 157